

AI

**ALUMINUM ALLOY CARD MATERIAL EXCELLENT IN PITTING  
CORROSION RESISTANCE**

Patent Number: JP10183283  
Publication date: 1998-07-14  
Inventor(s): KURODA SHU; TOMA KEN  
Applicant(s):: MITSUBISHI ALUM CO LTD  
Requested Patent: ☐ JP10183283  
Application Number: JP19960355802 19961225  
Priority Number(s):  
IPC Classification: C22C21/00 ; B32B15/01 ; F28F19/06  
EC Classification:  
Equivalents:

**Abstract**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a clad material in which the anode efficiency of a cladding material is increased and resultantly the corrosion resistance of a core material is effectively improved, by cladding one side or both sides of an Al alloy core material with a cladding material having a composition consisting of specific amount of Sn and Fe and the balance Al.

**SOLUTION:** For example, an Al alloy, having a composition consisting of, by weight, 0.3-1.8% Mn, 0.05-1.0% Si, 0.02-0.8% Cu, and the balance Al, is used as a core material. One side or both sides of this core material is clad with a cladding material having a composition consisting of 0.03-0.15% Sn, 0.1-1.0% Fe, and the balance Al. Sn is finely precipitated and dispersed to high density in a matrix by the coexistence with Fe and becomes source of microscopic pitting corrosion to cause high density pitting corrosion due to corrosion and prevent local corrosion. It is desirable that precipitated Sn grains be dispersed in  $\geq 10^6$  /cm<sup>2</sup> average density. Moreover, 0.1-2.0% Mg can further be incorporated as a component for the cladding material.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

USPS EXPRESS MAIL  
EL 871 050 090 US  
DECEMBER 21 2001



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-183283

(43) 公開日 平成10年(1998) 7月14日

(51) Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	F I	
C 2 2 C 21/00		C 2 2 C 21/00	E
			J
B 3 2 B 15/01		B 3 2 B 15/01	B
F 2 8 F 19/06		F 2 8 F 19/06	A
審査請求 未請求 請求項の数 6 F D (全 5 頁)			

(21) 出願番号	特願平8-355802	(71) 出願人	000176707 三菱アルミニウム株式会社 東京都港区芝2丁目3番3号
(22) 出願日	平成8年(1996)12月25日	(72) 発明者	黒田 周 静岡県裾野市平松85番地 三菱アルミニウム株式会社技術開発センター内
		(72) 発明者	当摩 建 静岡県裾野市平松85番地 三菱アルミニウム株式会社技術開発センター内
		(74) 代理人	弁理士 横井 幸喜

(54) 【発明の名称】 耐孔食性に優れたアルミニウム合金クラッド材

(57) 【要約】

【課題】 クラッド材における孔食の進行を抑制する。

【解決手段】 Al合金芯材の片面または両面に、S<sub>n</sub>: 0.03~0.15%、Fe: 0.1~1.0%を含有し、残部がAlと不可避不純物からなる皮材をクラッドする。

【効果】 皮材における腐食が面状腐食形態になって局部的な孔食の進行が防止され、効果的な陽極作用が得られ、結果としてクラッド材における耐孔食性が改善される。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 Al合金芯材の片面または両面に、重量%で、Sn:0.03~0.15%、Fe:0.1~1.0%を含有し、残部がAlと不可避不純物からなる皮材がクラッドされていることを特徴とする耐孔食性に優れたアルミニウム合金クラッド材

【請求項2】 皮材中に、Sn粒子が平均で $10^6/\text{cm}^2$ 以上の密度で分散していることを特徴とする請求項1記載の耐孔食性に優れたアルミニウム合金クラッド材

【請求項3】 皮材成分として、さらに、重量%で、Mg:0.1~2.0%を含有することを特徴とする請求項1または2に記載の耐孔食性に優れたアルミニウム合金クラッド材

【請求項4】 芯材は、重量%で、Mn:0.3~1.8%、Si:0.05~1.0%、Cu:0.02~0.8%を含有し、残部がAlと不可避不純物からなる組成のAl合金であることを特徴とする請求項1~3のいずれかに記載の耐孔食性に優れたアルミニウム合金クラッド材

【請求項5】 芯材成分として、さらに、重量%で、Ti:0.02~0.2%、Zr:0.02~0.2%のうち一種又は二種を含有することを特徴とする請求項4に記載の耐孔食性に優れたアルミニウム合金クラッド材

【請求項6】 Al合金芯材の片面に皮材がクラッドされ、該芯材の他面にろう材がクラッドされていることを特徴とする請求項1~5のいずれかに記載の耐孔食性に優れたアルミニウム合金クラッド材

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、耐孔食性を改善したアルミニウム合金クラッド材に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 一般に、AlやAl合金は強固な自然酸化皮膜で覆われているので耐食性に優れていることが知られているが、この酸化皮膜が何らかの原因で局部的に破れると、この部分のみで腐食を生じて深さ方向に腐食が進行し、いわゆる「孔食」が発生して早期に貫通孔が生ずるという問題がある。特に、自動車用熱交換器のラジエータやヒータコア等のように腐食環境で使用される製品では、上記現象が顕著になるため、その対策として片面に芯材よりも電気化学的に卑な犠牲陽極皮材を貼りあわせたクラッド材が用いられている。このクラッド材では、皮材と芯材との電気化学的性質の差によって皮材が優先的に腐食されることを利用して芯材の防食を図っている。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】 しかし、犠牲陽極皮材における腐食も、局部的な孔食の発生になりやすく、したがって犠牲陽極材が溶け残されたまま腐食が芯材内部へ進行してしまうため陽極効率が低く、薄肉材料では比

較的早期に貫通孔が生じてしまうという問題がある。本発明は、上記事情を背景としてなされたものであり、皮材の陽極効率を高め、よって芯材の耐食性を効果的に向上させたアルミニウム合金クラッド材を提供することを目的とする。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】 上記課題を解決するため、本発明者達は、種々検討した結果、優れた耐孔食性を維持したまま巨視的孔食を抑えるには、皮材において微視的な孔食を高密度で形成させれば良いことを見いだした。また、Al合金ではこの微視的な孔食はAl中に分散する異種金属の粒子との界面で優先的に発生することが分かった。したがって、上記目的のためにはAl中に固溶度が少なく、かつ、Alと化合物を形成しない元素を含む合金を用い、この元素よりなる粒子をいかに高密度で、かつ、均一に分散させ、それぞれの粒子に対応する孔食を均一に発生させられるかがポイントとなる。さらには、いかにして孔食の発生起点とはならないマトリックスの溶解を進行させ、微視的孔食の深さ方向への成長速度と同程度にするのかがポイントとなる。

【0005】 すなわち、本発明の耐孔食性に優れたアルミニウム合金クラッド材のうち第1の発明は、Al合金芯材の片面または両面に、重量%で、Sn:0.03~0.15%、Fe:0.1~1.0%を含有し、残部がAlと不可避不純物からなる皮材がクラッドされていることを特徴とする。

【0006】 第2の発明は、第1の発明において、皮材中に、Sn粒子が平均で $10^6/\text{cm}^2$ 以上の密度で分散していることを特徴とする。第3の発明は、第1または第2の発明において、皮材成分として、さらに、重量%で、Mg:0.1~2.0%を含有することを特徴とする。

【0007】 第4の発明は、第1~第3の発明において、芯材は、重量%で、Mn:0.3~1.8%、Si:0.05~1.0%、Cu:0.02~0.8%を含有し、残部がAlと不可避不純物からなる組成のAl合金であることを特徴とする。第5の発明は、第4の発明において、芯材成分として、さらに、重量%で、Ti:0.02~0.2%、Zr:0.02~0.2%のうち一種又は二種を含有することを特徴とする。

【0008】 第6の発明は、第1~第5の発明において、Al合金芯材の片面に皮材がクラッドされ、該芯材の他面にろう材がクラッドされていることを特徴とする。

## 【0009】

【発明の実施の形態】 本発明のアルミニウム合金クラッド材は、アルミニウム合金芯材の片面または両面に皮材がクラッドされたものであり、芯材の片面のみに皮材をクラッドする際には、芯材の他面には、何もクラッドしないものでもよく、また、他の目的でろう材等の材料を

クラッドするものであってもよい。また、芯材、ろう材の種別は特に限定されないが、通常は高強度のAl-Mn系合金が使用され、ろう材にはAl-Si系合金が使用される。

【0010】上記クラッド材の製造方法は特に限定されるものではなく、常法により製造することができるが、通常は、圧延によるクラッドがなされる。なお、上記クラッド材におけるそれぞれの板厚比も特に限定されるものではない。また、本発明では、皮材の耐孔食性が改善されることにより皮材の薄肉化が可能であるが、本発明としては特に皮材の厚さが限定されるものではなく、芯材等のその他の材料の板厚も限定されるものではない。上記により得られたクラッド材は、適当な加工等を経て所望の製品や部材として使用することができ、また、ろう付用の部材として使用することもできる。

【0011】そして、本発明のクラッド材は、皮材において耐孔食性が改善され、よって芯材に対する陽極効果が十分なものとなり、芯材の防食を確実にする。これを具体的に説明すると、通常、Al中のSnは高温ではある程度固溶するのに対し、室温ではほとんど固溶しない。これを溶体化処理後急冷すると強制固溶するが、徐冷すると析出する。徐冷の時の析出では、通常は粗大な粒子が低密度で形成される。これに対してFeを含有する合金ではAl-Fe化合物上に優先してSnが析出するので、Al-Fe化合物の分布に応じて、Sn析出物がより高密度で形成されるようになり、腐食によって生じる孔食も高密度となる。この高密度の孔食により、腐食が進行すると全面溶解型の腐食形態になり、局部的に深さ方向に腐食が進行するのを抑制し、結果として耐孔食性を向上させる。これにより皮材の犠牲材としての陽極作用が確実に発揮され、よって芯材の防食が図られることになる。上記観点を含めて選定された皮材等の成分限定理由を以下に説明する。

#### 【0012】(皮材)

Sn: 0.03~0.15%

Snは、Feとの共存によってマトリックス中に、高密度、微細に析出分散して微視的孔食の発生源となる。ここで、Snが0.03%未満であると、Sn析出物が十分に得られず、上記作用が得られない。一方、Sn含有量が0.15%を越えると、Sn析出物が粗大化して却って十分な密度が得られず、上記作用が不十分になる。これらの点からSn含有量を上記範囲に限定する。なお、同様の理由で下限を0.05%、上限を0.13%とするのが望ましく、さらに、下限を0.07%、上限を0.12%とするのが一層望ましい。

【0013】また、上記Snが析出する結果、そのSn粒子が平均で $10^0/\text{cm}^2$ 以上の密度で分散しているのが望ましく、このときに、確実に微視的孔食の数が多くなって巨視的には全面溶解となる。なお、上記密度( $10^0/\text{cm}^2$ 以上)は、少なくとも皮材の表面部で実質的

に達成されていればよいが、皮材の全体積においても実質的に上記数値( $10^0/\text{cm}^2$ )以上であるのが望ましい。

【0014】Fe: 0.1~1.0%

Feは、マトリックス中でFe化合物を形成し、この化合物がSnの析出起点になり、高密度のSn粒子の析出を可能にする。なお、Fe含有量が0.1%未満であると、充分な数のAl-Fe化合物が形成されず、上記作用が十分に得られない。一方、Fe含有量が1.0%を越えると、粗大なFe化合物が形成されて耐食性が低下する。これらのためFe含有量を上記範囲に限定した。なお、同様の理由で下限を0.2%、上限を0.8%とするのが望ましく、さらに、下限を0.3%、上限を0.7%とするのが一層望ましい。

【0015】Mg: 0.1~2.0%

Mgはマトリックス中に固溶して材料強度を向上させ、さらに熱処理等により芯材中に拡散し、芯材中のSiと $\text{Mg}_2\text{Si}$ を形成して芯材の強度を向上させる作用があるため所望により含有させる。なお、Mg含有量が0.1%未満であると、上記作用が十分に得られず、一方、2.0%を越えると、加工性が低下するため、Mg含有量を上記範囲とする。なお、同様の理由で下限を0.3%、上限を1.5%とするのが望ましく、さらに、下限を0.7%、上限を1.2%とするのが一層望ましい。

【0016】(芯材) 芯材として用いられるAl-Mn系合金の望ましい形態を説明する。

Mn: 0.3~1.8%

Mnは、Al-Mn系化合物としてマトリックス中に分散し、耐食性を低下させることなく強度を向上させる。なお、Mn含有量が0.3%未満であると、上記作用が十分に得られず、一方、1.8%を越えると、加工性が低下するので、Mnの含有量を上記範囲に限定する。なお、同様の理由で下限を0.7%、上限を1.5%とするのが望ましい。

【0017】Si: 0.05~1.0%

Siは、Al-Mn-Si系化合物としてマトリックス中に分散し、あるいはマトリックスに固溶して強度を向上させる。さらに熱処理等により皮材から拡散したMgと $\text{Mg}_2\text{Si}$ を形成し強度を向上させる。なお、Si含有量が0.05%未満であると、上記作用が十分に得られず、一方、1.0%を越えると、融点が低下し、ろう付熱処理時に熔融してしまう。またSi粒子の析出・晶出により腐食速度が増加し、耐食性が低下する。これらのため、Si含有量は上記範囲とする。なお、同様の理由で下限を0.2%、上限を0.7%とするのが望ましい。

【0018】Cu: 0.02~0.8%

Cuは、マトリックスに固溶して強度を向上させ、また、芯材の電気化学的性質を貴にし、皮材(及びろう材)との電位差を大きくして防食上有効な電位分布を形

成する。なお、Cuの含有量が0.02%未満であると、上記作用が十分に得られず、一方、0.8%を越えると、融点が低下し、ろう付熱処理時に溶融してしまう。また、粒界腐食が起こり耐食性が低下する。これらのため、Cu含有量を上記範囲とする。なお、同様の理由で下限を0.3%、上限を0.5%とするのが望ましい。

【0019】Ti、Zr：0.02～0.2%

Ti、Zrは、ろう付後に微細な金属間化合物として分散し、強度を向上させるので、所望により1種以上を含有させる。なお、これら含有量がそれぞれ0.02%未満であると、上記作用が十分に得られず、一方、0.2%を越えると加工性が低下するので、Ti、Zrの含有量を上記範囲とする。なお、同様の理由で、それぞれ下限を0.05%、上限を0.15%とするのが望ましい。

【0020】なお、皮材においてSnを高密度に析出させるためには、上記成分の特定に加え、製造上、Snを析出させる配慮をするのが望ましい。前述したように、Al中のSnは溶体化処理後急冷すると強制固溶するため、溶体化状態からは急冷を避けて徐冷するのが望ましい。なお、溶体化状態は、積極的な熱処理の他、ろう付時の加熱によっても得ることができる。Snを固溶させることなく十分に析出させるためには、溶体化の状態（通常は580℃以上）から45℃/min以下（望ましくは30℃/min以下）の冷却速度で冷却するのが望ましいが、この徐冷状態は、少なくとも450℃（望ましくは300℃）まで維持するものであればよく、その後は、急冷することによってもSnの析出は妨げられない。また、上記徐冷を行わない場合でも、300～500℃で1～60分保持する熱処理によってSnを析出させることもでき、上記徐冷と組み合わせることもできる。上記保持後は急冷することもできる。

【0021】

【実施例】以下に本発明の一実施例を説明する。皮材として表1に示す合金を用意し、芯材としてAl-1.0Mn-0.5Si-0.15Cu合金1とAl-1.2Mn-0.1Si-0.5Cu-0.11Ti合金2を用意した。次いで、上記皮材と芯材とを表1に示す組み合わせで選択し、板厚：0.5mm、クラッド率：10%、調質：O材のクラッド材を作製した後、600℃×3minのろう付相当熱処理を行い、その後、それぞれ0.5℃/min（炉冷相当）、15℃/min（徐冷相当）、100℃/min（空冷相当）の速度で冷却した。得られた試験片について、それぞれSEMで観察し、単位面積当たりの微細粒子の数を数えることによってSn粒子密度を測定し、さらに、Cu<sup>2+</sup>10ppm添加の水道水に30日間浸漬し、孔食の発生数、最大孔食深さを測定した。これらの結果は表2に示した。

【0022】

【表1】

試験材 No		皮材成分（重量％）・			芯材種別
		Sn	Fe	Mg	
本 発 明 材	1	0.10	0.25	—	1
	2	0.09	0.55	—	2
	3	0.12	0.4	2.5	1
比 較 材	1	0.11	0.05	—	1
	2	0.02	0.08	—	2
	3	0.02	0.55	—	2
	4	0.13	1.8	1.3	1

\* 残部：Al及び不純物

【0023】

【表2】

試験材 No	冷却速度 (℃/min)	Sn粒子密度 ( $\times 10^4$ 個/cm <sup>2</sup> )	孔食発生数 ( $\times 10^4$ 個/cm <sup>2</sup> )	最大孔食深さ (mm)
本 発 明 材	1	0.5	6	3.2
		15	2	0.5
		100	1.5	0.5
	2	0.5	7	3.0
		15	4	2.3
		100	1.2	0.4
	3	0.5	6	3.5
		15	5	0.2
		100	1.8	0.6
比 較 材	1	0.5	0.05	0.02
		15	0.03	0.01
		100	0.01	0.003
	2	0.5	0.07	0.03
		15	0.05	0.02
		100	0.02	0.009
	3	0.5	0.04	0.01
		15	0.02	0.008
		100	0.01	0.003
	4	0.5	5	2
		15	3	1
		100	2	0.07

【0024】表2から明らかなように、本発明材では、  
 孔食が高密度で発生しており、最大孔食深さが大幅に小  
 さくなっている。なお、発明材の中でも、ろう付相当熱  
 処理後の冷却速度を100℃/minにして急冷したも  
 のは、Sn粒子密度、孔食密度ともにその他の発明材よ  
 りも小さくなり、最大孔食深さも深くなっている。した  
 がって、熱処理後の冷却を徐冷とした方が、耐孔食性の  
 改善に有利であることが示されている。一方、比較材は  
 いずれも、Sn粒子密度、孔食密度とも発明材よりも大  
 幅に少なく、したがって最大孔食深さが数倍深く、耐孔  
 食性に劣っていることが示されている。なお、上記実施  
 例では、芯材の片面に皮材をクラッドし、他面には何も  
 クラッドしていないものについて説明したが、前述した  
 ように他面にろう材等をクラッドしたものであっても同

様の作用を得ることができる。

【0025】

【発明の効果】以上説明したように、本発明の耐孔食性  
 に優れたアルミニウム合金クラッド材によれば、Al合  
 金芯材の片面または両面に、重量%で、Sn:0.03  
 ~0.15%、Fe:0.1~1.0%を含有し、残部  
 がAlと不可避不純物からなる皮材をクラッドしたの  
 で、皮材の腐食が面状腐食形態になって耐孔食性が改善  
 され、よって皮材の犠牲作用が確実になり、結果として  
 クラッド材全体の耐食性が向上する。また、上記成分に  
 Mgを0.1~2.0%含有させれば、上記作用が得ら  
 れるとともに、皮材、芯材の強度を向上させることがで  
 きる。